# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-143785

(43) Date of publication of application: 03.06.1997

(51)Int.CI.

C25D

H05K 3/00 // C25F

(21)Application number: 08-106743

(71)Applicant: FURUKAWA CIRCUIT FOIL KK

(22)Date of filing:

26.04.1996

(72)Inventor: ADAMU EMU UORUSUKII

MITSUSHIERU SUTOREERU

SUZUKI AKITOSHI OTSUKA HIDEO

(30)Priority

Priority number: 07244262

Priority date : 22.09.1995

Priority country: JP

## (54) ELECTROLYTIC COPPER FOIL FOR FINE PATTERN AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fine pattern and to obtain a large high-temp. elongation percentage and a high tensile strength by roughening the deposition face of an untreated copper foil with the surface roughness identical with or smaller than that of the untreated copper foil before lustering.

SOLUTION: 3-Mercaptopropane sulfonate, high molecular polysaccharides and/or a lowmolecular-weight glue and a minute amt, of chloride ion are simultaneously added to an electrolyte to realize various characteristics required by a low-profile copper foil for fine patterning at a high level. Further, since the surface roughness of the deposition face of the untreated copper foil is identical with or smaller than that of the lustrous face of the untreated copper foil, the surface-treated copper foil after the deposition face is roughened keeps a low profile as compared with the conventional one, and the foil has a large etching factor.

# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

03.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of

27.11.2001

rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3313277

[Date of registration]

31.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision

2001-23253

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

27.12.2001

decision of rejection]

## (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

# (11)特許出願公開番号

# 特開平9-143785

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
C 2 5 D	1/04	3 1 1		C 2 5 D	1/04	3 1 1	
H05K	3/00			H05K	3/00	Α	
// C25F	3/02			C 2 5 F	3/02	В	

		審查請求	未請求 請求項の数6 OL (全 8 頁)
(21) 出願番号	<b>特顯平8-106743</b>	(71)出願人	591056710
(22) 出顧日	平成8年(1996)4月26日		古河サーキットフォイル株式会社 東京都千代田区神田錦町1丁目8番地9
(31)優先権主張番号	<b>特顧平7-244262</b>	(72)発明者	アダム・エム・ウォルスキー アメリカ合衆国 ニュージャージー州 エ
(32) 優先日	平7 (1995) 9月22日		ッジウォーター パーク アーパーグリー
(33)優先權主張国	日本 (JP)		ン 4ピーー7
1		(72)発明者	ミッシェル・ストレール ベルギー国 ウーファリーズ ベーー6662 ピッスール 35
		(74)代理人	弁理士 津国 肇 (外2名)
			最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 ファインパターン用電解銅箔とその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 本発明は、引き剝し強さを低下させることなく、高いエッチングファクターを持ち、配線パターンの根元に銅粒子が残ることなく、ファインパターンを達成できる銅箔であると共に大きな高温伸び率及び高い引張り強さを有する銅箔を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、電解銅箔であって、未処理銅箔の析出面の表面粗度 RZ が該未処理銅箔の光沢面の表面粗度 RZ と同じか、それより小さい箔の析出面上に粗化処理を施したことを特徴とする。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 未処理網箔の析出面の表面粗度RZ が該未処理網箔の光沢面の表面粗度RZ と同じか、それより小さい箔の析出面上に粗化処理を施したことを特徴とする電解網箔。

【請求項2】 電解銅箔の製造方法であって、未処理銅箔の製造を、メルカプト基を持つ化合物並びにそれ以外の少なくとも1種以上の有機化合物及び塩化物イオンを添加した電解液を用いた電解にて行うことを特徴とする方法。

【請求項3】 前記のメルカプト基を持つ化合物が3-メルカプト1-プロパンスルホン酸塩である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記の有機化合物が高分子多糖類である 請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記の有機化合物が低分子量膠である請 求項3に記載の方法。

【請求項6】 前記の有機化合物が高分子多糖類及び低分子量膠である請求項3に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ファインパターン化が可能な電解銅箔、すなわち高いエッチングファクターが得られる電解銅箔、この電解銅箔を使用した銅張積層板並びにプリント配線板に関する。また、本発明による未処理銅箔は、従来に比べ両面がフラットなため、二次電池用電極やフラットケーブル、電線被覆シールド材等にも使用可能である。しかし、本発明による電解銅箔はこれらに限られるものではない。

#### [0002]

【従来の技術】プリント回路用電解銅箔は、工業的には 硫酸銅水溶液の電解液を、鉛や白金族を被覆したチタン 電極などの不溶性電極と、これに対向して設けられたス テンレスやチタン製の陰極回転ドラムの隙間に満たして これら電極に通電し、陰極回転ドラムの上に銅を析出さ せ、これを連続的に巻取ることにより製造されている。

【0003】一般に銅イオンと硫酸イオンだけを含む水溶液を電解液として用いると、設備上混入が避けられないゴミや油類によって銅箔にピンホールやマイクロポロシティーが発生して実用上重大な欠陥となったり、該銅箔の電解液と接する側の面(粗面)が持つ山谷の形状が崩れてしまい、後にこの銅箔を絶縁基板材料と接合する際に十分な強度が得られなかったり、該粗面の粗さが大きい場合には多層プリント配線板の層間絶縁抵抗や回路導電率が低下したり、基板材料に接合後のパターンエッチング時に基板への残鋼現象或いは回路部のアンダーカット現象を引き起こし、回路基板として種々の性能を劣化させてしまうという問題を生じる。

【0004】このピンホール等の防止のため電解液に塩化物イオンを添加したり、電解液を活性炭等を含むフィ

ルターに通してゴミや油類を除去している。またマイク ロポロシティー防止及び粗面の山谷形状を整えるため に、古くから膠を電解液に添加する事が行われており、 膠以外にも種々の有機物や無機物を添加剤として用いる ことが提案されてきた。プリント配線板用電解網箔の製 造技術は銅塩を含む溶液に電極を設け、これに通電し て、カソードに餌を析出させるという点から分かるよう に、めっき技術を基礎としており、プリント配線板用電 解銅箔製造用の添加剤としては銅めっき用添加剤を転用 出来る場合が多い。膠、チオ尿素、糖蜜などは古くから 銅めっき用の光沢剤として知られており、このことから 電解液にこれら添加剤を添加した場合にはいわゆる光沢 作用、プリント配線板用電解銅箔に関しては粗面の粗さ を小さくする効果の発現が期待出来、米国特許5.17 1, 417号明細書には、チオ尿素などの活性イオウを 添加剤として用いた電解鋼箔の製造方法が開示されてい る。しかしながら、プリント配線板用電解銅箔は、生産 性の向上などを目的として、通常のめっきより高い電流 密度で生産されている点や、近年プリント配線板用電解 銅箔に要求される性能が著しく高度になったこと、特に 伸びなどの機械的性能を損なうことなく、粗面の粗さを 低く抑えた銅箔に対する要求が強くなったことなどか ら、これらめっき用の添加剤をそのままプリント配線板 用電解銅箔の添加剤として使用しても満足できる特性が 得られないのが現状である。

【0005】一方、近年、半導体、集積回路をはじめとした電子回路技術の発達はめざましく、当然のことながら、その部品の形成部あるいは搭載部であるプリント配線板においても尚一層の技術革新が求められている。プリント配線板の高多層化、ファインパターン化の要求等がそれである。

【0006】これらの要求を満足させるためにプリント配線板用電解銅箔に求められる性能は、層間及びパターン間の絶縁性、エッチング時のアンダーカット防止のための粗面(析出面。以下、同様)のロープロファイル化(粗さの低下)及び熱応力によるクラック防止のための高温伸び特性の向上、さらにはプリント配線板の寸法安定性のための高い引張り強さが求められている。特にファインパターン化のための更なるロープロファイル化の要求が強い。

【0007】粗面のロープロファイル化は、例えば前述の様に膠やチオ尿素を多量に電解液に添加すれば達成されるが、反面、その添加量の増加に伴って常温伸び率、高温伸び率とも急激に低下してしまう。一方、添加剤を添加しない電解液から得られる銅箔は、常温伸び率、高温伸び率ともに非常に高いものになるが、粗面の形状が乱れ、粗さが大きくなったり、高い引張り強さを維持出来なくなり、さらにはこれら性能が安定したものを製造すると言った点では無理がある。電解電流密度を低く抑えた場合、高電流密度での電解箔に比べ、粗面の粗さは

低くなり、伸び率や引張り強さも向上するが、生産性の 低下は経済上好ましくない。

【0008】このように、近年のプリント配線板用電解 網箔に要求される、更なるロープロファイル化、良好な 常温伸び率、高温伸び率及び高い引張り強さを実現する ことは容易ではない。

【0009】従来の電解網箔がファインパターン化できない理由の大きな要因として、表面粗さが粗いことをあげることができる。電解網箔は、通常、図1に示すような電解製箔装置により製箔された網箔に、図2に示す表面処理装置により密着性向上のための粗化処理、防錆処理を施して製造される。電解製箔装置は回転するドラム状のカソード(表面はSUS又はチタン製)2と該カソードに対して同心円状に配置されたアノード1(鉛又は貴金属酸化物被覆チタン電極)からなる装置に、電解液3を流通させつつ両極間に電流を流して、該カソード表面に所定の厚さに銅を析出させ、その後該カソード表面から銅をはぎ取る。この段階の箔を未処理銅箔という。

【0010】この後、銅張積層板に必要とされる性能を付与するため、図2に示すような表面処理装置に未処理 銅箔4を通し、電気化学的あるいは化学的な表面処理を 連続的に行う。この処理のうち、絶縁樹脂基板と接着さ せるときの密着性を高めるために、粒状の銅を析出させ る工程がある。これを粗化処理と呼んでいる。これらの 表面処理した後の銅箔を表面処理銅箔8と呼び、銅張積 層板に使用される。

【0011】電解銅箔の機械的性能は未処理銅箔4の性能によって決定されるが、銅箔のエッチング特性、すなわちエッチング速度と均一溶解性も、この未処理銅箔の性能によって多くが決定される。

【 O O 1 2 】 網箔の性能でエッチング性に大きな影響のある要因は表面の粗さである。粗化処理を施して絶縁樹脂基板と接着する面の粗さの影響が大きい。網箔の粗さに影響する要因には大きく分けて2つある。ひとつは未処理網箔の表面粗さであり、もうひとつは粗化処理の粒状の網の付き方である。元箔である未処理網箔の表面粗さが粗いと粗化処理後の網箔の粗さは粗くなる。また、一般的に粒状の網の付着量が多いと粗化処理後の網箔の粗さは粗くなる。粗化処理時の粒状の網の付着量は処理時に流す電流により調節が可能であるが、未処理網箔の表面粗さは、前述のドラム状のカソードに網を析出させる時の電解条件、特に電解液に加える添加剤によって決まるところが大きい。

【0013】一般的には、未処理箔は光沢面と呼ぶドラムに接触していた側の面は比較的平滑であるが、逆の面である粗面は凹凸を有する。粗面を平滑化するために、過去幾つかの試みがなされている。例えば前述の米国特許第5、171、417号の明細書に開示された、チオ尿素などの活性イオウを添加剤として用いた電解鋼箔の製造方法がそれである。しかし、この場合は従来の二カ

ワ等の添加剤を用いた場合に比較して粗面は平滑化されるが、光沢面に比較すると未だ粗く、効果は完全ではない。

【0014】また、光沢面は比較的平滑であることから、特開平6-270331号公報に開示されているように、光沢面側に粒状の銅を付着させ樹脂基板と接着させる試みもなされている。しかしこの場合は、回路のエッチング時に、通常の粗面側にドライフィルムやレジストをはらなければならず、表面の凹凸のために銅箔との接着力が低くなり、剥離しやすいという欠点がある。

#### [0015]

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような従来技術の問題点を解消すべくなされたものであり、引き剥し強さを低下させることなく、高いエッチングファクターを持ち、配線パターンの根元に銅粒子が残ることなく、ファインパターンを達成できる銅箔であると共に大きな高温伸び率及び高い引張り強さを有する銅箔を提供するものである。ここで、ファインパターン化の尺度は、一般的には図3に示すエッチングファクター(=2T/(WbーWt)によってあらわすことができる。この値が大きいほど回路断面はシャープな形状となる。

#### [0016]

【課題を解決するための手段】本発明は、電解網箔であって、未処理網箔の析出面の表面粗度 RZ が該未処理網箔の光沢面の表面粗度 RZ と同じか、それより小さい箔の析出面上に粗化処理を施したことを特徴とする。ここで、表面粗度 RZ とは、JIS B 0601-1994「表面粗さの定義と表示」の5.1十点平均粗さ(RZ)の定義に規定された RZをいう。前記の未処理網箔は、メルカプト基を持つ化合物並びにそれ以外の少なくとも1種以上の有機化合物及び塩化物イオンを添加した

電解液を用いた電解にて得ることができる。

【0017】本発明における、組み合わせのベースとなる添加剤は、3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸塩である。3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸塩は、HS(CH2)3 SO3 Na等で代表して示される化合物である。この化合物は、単独では銀の結晶を微細化する効果はそれほどないが、他の有機化合物と組み合わせて用いることにより、銅の結晶を微細化し、凹凸の少ないめっき表面を得ることができる。その詳しい作用機構は不明であるが、当該分子が硫酸銅電解液中の銅イオンと反応し、錯体となる事により、あるいはめっき界面に作用して過電圧を上昇させる事によって、銅の結晶を微細化し、凸凹の少ないめっき面の形成を可能ならしめるのではないかと推定される。

【0018】組み合わせる有機化合物の一つ目は、高分子多糖類である。高分子多糖類とは、デンプン、セルロース、植物ゴムなどの炭水化物であり、一般に水中でコロイドとなる。工業的に安価に製造されているものとして、デンプンでは食用デンプン、工業用デンプン、デキ

ストリン、セルロースとしては特開平2-182890 号公報に開示されているような水溶性セルロースエーテル、すなわち、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロースエーテルなどがある。植物ゴムとしてはアラビアゴムやトラカンドゴムがある。

【0019】これらの有機化合物は、3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸塩と組み合わせることにより、銅の結晶を微細化し、凹凸のないめっき面を得ることができるが、結晶の微細化に加えて、これらの有機化合物には、製造された銅箔の脆化を防止する働きがある。これらの有機化合物は銅箔に蓄積される内部応力を緩和するため、陰極ドラムから巻き取られる際の破れや銅箔が丸まってしまう現象を防止するばかりでなく、常温及び高温の伸び率も改善する。

【0020】本発明における組み合わせにかかるもう一つの有機化合物は、低分子量膠である。低分子量膠とは一般に製造されている膠、ゼラチンを酵素や酸もしくはアルカリで分解し、その分子量を小さくしたものである。例えばニッピゼラチン社製の"PBF"や米国Peter-Cooper社製の"PCRA"として市販されている。これらの分子量は1万以下で、低分子量のためゼリー強度が著しく低いのが特徴である。

【0021】通常の膠やゼラチンは、マイクロポロシティーの防止や粗面の粗さを抑え形状を整える効果があるが、伸び特性を低下させるという弊害がある。しかしながら通常の膠やゼラチンとして市販されているものよりも分子量の小さい膠を使用すれば、伸び特性などを大きく犠牲にせず、マイクロポロシティーの防止や粗面の粗さを抑え形状を整える効果があることが分かった。尚、3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸塩に高分子量 類と低分子量 膠を同時に加えると、それぞれを単独で加えるよりも、高温の伸び率が改善されるとともに、マイクロポロシティーの防止や細かな均一な凸凹面を得ることが可能である。

【0022】更に、上記の有機添加剤に加え塩化物イオンを電解液に添加する。電解液中に塩化物イオンがまったく存在しないと、所望される粗面がロープロファイル化された銅箔を得ることができないからである。その添加量としては、数ppmで効果が出てくるが、広い電流密度範囲で安定してロープロファイル銅箔を製造するためには、10~60ppmの範囲に保つことが好ましい。60ppmを越える添加量でもロープロファイル化されるが、添加量を増加したほどにはその効果に著しい増進が認められず、逆に添加量が過剰になると、樹枝状の電析が起こったり限界電流密度が低下するので好ましくない。

【0023】以上述べた通り、電解液に3ーメルカプト 1ープロパンスルホン酸塩と高分子多糖類及び/又は低 分子量膠と微量の塩化物イオンを併用添加することによ り、ファインパターン化のためのロープロファイル銅箔 に求められる種々の特性を高いレベルで実現させること が可能となった。さらには、本発明による未処理銅箔の 析出面の表面粗度RZ は該未処理銅箔の光沢面の表面粗 度RZ と同程度か、それより小さい箔となるため、析出 面上に粗化処理を施した後の表面処理銅箔は従来のもの に比較して更にロープロファイルとなり、大きなエッチ ングファクターを持った箔となる。

## [0024]

【発明の実施の形態】以下に本発明を実施例に基づいて 更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるも のではない。

## 【0025】実施例1~5

#### (1) 製箔

表1に示す組成の電解液(添加剤を添加する前の硫酸銅ー硫酸溶液)を、活性炭フィルターに通して清浄処理した。ついで、この電解液に3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸ナトリウムと、高分子多糖類としてヒドロキシエチルセルロース及び低分子量膠(分子量3、00の)と、塩化物イオンを表1に示す濃度となるように、それぞれ添加して製箔用電解液を調製した。尚、塩化物イオン濃度を全て30ppmに調整したが、本発明は記度に限定されるものではない。このようにして調製した電解液を用い、アノードには貴金属酸化物被覆チタン電極、陰極にはチタン製回転ドラムを用いて表1に示す電解条件の下に、18μm厚みの未処理銅箔を電解製箔によって製造した。

【0026】(2)粗面粗さ及び機械的特性の評価(1)で得られた各実施例の未処理銅箔の表面粗さRZ、Raを表面粗さ計(小坂研究所製SE-3C型)を用いて測定した(ここで、表面粗さRZ、Raとは、JIS B0601-1994「表面粗さの定義と表示」に規定されたRZ、Raである。尚、基準長さ:」は、粗面測定時2.5mm、光沢面測定時0.8mmである)。そして幅方向の常温での、及び180℃の温度における5分間保持後での伸び率並びに各々の温度での引張り強さを引張り試験機(インストロン社製1122型)を用いて、それぞれ測定した。結果を、表2に示す。

## 【0027】比較例1~2

表 1 に示す組成の電解液及び電解条件の下に電解した以外、実施例と同様に製箔して得られた鋼箔の表面粗さ及び機械的特性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0028]

【表1】

表1 電解液組成と電解条件

⇔Manata		添	מל	剤		電解	条件
実施例又 は比較例	MPS (ppn)	REC (ppm)	(ppm)	チオ尿素 (ppm)	C1- (ppn)	電流密度 (A/dm²)	液 温 (℃)
実施例 1	1.5	10.0	-	-			
実施例 2	0.5	-	3.0	-			
実施例3	0.8	3.0	6.0	-			
実施例4	1.0	5.0	5.0	-	30	50	58
比較例1	-	-	1.5	0.4			
比較例2	-	-	4.0	-			

電解液は、硫酸銅/硫酸溶液。その濃度は、銅:90g/l.硫酸:110g/l

MPS: 3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸ナトリウム

HEC:ヒドロキシエチルセルロース

課:実施例2~4は、低分子量器(分子量3,000)比較例1~2は、通常の器(分子量60,000)

[0029]

【表2】 表2 未処理網箱の表面組さ及び機械特性

実施例又	粗面粗さ (μm)		光沢面粗さ (μm)		常温		高温(180℃)	
は比較例					引張り強さ	伸び	引張り強さ	伸び
	R.	R.	R.	R.	(kgf/mm²)	(%)	(kgf/mm²)	(%)
実施例1	1.3	0.30	2.0	0.40	37.2	18.1	18.6	26.7
実施例2	2. 1	0. 32	2. 1	0.35	33.6	11.7	19.5	19.7
実施例3	1.1	0.20	1.8	0.35	35.3	19.8	19.0	24.6
実施例4	0.6	0.14	1.4	0.23	33.8	14. 4	18.7	25.8
比較例1	3. 3	0.40	2.0	0.37	36.8	9.0	20.3	8.0
比較例2	4.8	0.70	2.1	0.32	33.7	9, 5	20.5	2.0

【0030】3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸ナトリウム及びヒドロキシエチルセルロースを添加した実施例1、3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸ナトリウム及び低分子量膠を添加した実施例2では、粗面粗さ(粗面の表面粗さ)は充分に小さく、高温伸び特性が優れている。3ーメルカプト1ープロパンスルホン酸ナトリウムにヒドロキシエチルセルロースと低分子量膠を添加した実施例3及び実施例4では、実施例2及び3に比較してさらに粗面粗さが小さくなっている。

【0031】これに対して、チオ尿素と通常膠を加えた 比較例1では、従来の未処理鋼箔に比較すると粗面の粗 さは小さくなるが本発明の未処理鋼箔に比較すると粗 く、光沢面に比較して大きな粗度の粗面を持つ未処理鋼 箔しか得ることができない。しかも、この未処理鋼箔の 場合、高温伸びが小さい。尚、比較例2には、従来の銅の例として通常膠を用いて製箔した未処理銅の性能を参 考までに示した。

【0032】次いで、実施例1~4及び比較例1~2に示した未処理網箔の粗面に粗化処理を行った。また比較例2に示した未処理箔の光沢面に同様な粗化処理を行った。粗化のための浴組成と条件は下記の通りである。粗化処理後、更に防錆処理を施して表面処理網箔を製造した。この網箔の表面粗さを表面粗さ計(小坂研究所製SE-3C型)を用いて測定した。結果を表3に示した。尚、表3において、実施例1~4及び比較例1~2は、それぞれ表2の実施例1~4及び比較例1~2の未処理網箔の粗面に粗化処理を行ったものであり、比較例3は表2の比較例2の未処理網箔の光沢面に粗化処理を行っ

たものである。

[0033]

## 1. 第1層目の銅めっき条件

浴組成 金属銅 2 0 g/l
硫酸 1 0 0 g/l
浴温度 2 5 ℃
電流密度 3 0 A/dm²
処理時間 1 0 秒

[0034]

## 2. 第2層目の銅めっき条件

浴組成 金属銅 6 0 g/l
硫酸 1 0 0 g/l
浴温度 6 0 ℃
電流密度 1 5 A/dm²
処理時間 1 0 秒

【0035】得られた銅箔をガラスエポキシ樹脂FR-4基板の片面に熱融着して銅張積層板を作成した。更に、下記の「評価法」によりエッチング性の評価を行った。

#### 【0036】評価法

エッチング特性の評価は次に示す方法で行った。各銅張積層板表面を洗浄後、該表面に液レジストを $5 \mu m$  の厚みで均一に塗布して乾燥した。次にレジストに試験用回路パターンを重ね、露光機を用いて $2 O O m J/c m^2$ で紫外線照射した。テストパターンは線幅 $1 O O \mu m$ 、線間 $1 O O \mu m$ 、長さ5 c m O 平行直線を1 O 本並べたものである。照射後直ちに現像し、水洗、乾燥した。

【 O O 3 7 】このように、レジストによる回路が形成された各銅張積層板のそれぞれに対し、エッチング評価装置によりエッチングした。エッチング評価装置は単ノズルで、垂直に立てた試料の銅張積層板に対して直角方向からエッチング液を噴射するものである。エッチング液には塩化第二鉄と塩酸を混合した液(FeCl3:2mol/l, HCl:0.5mol/l)を使用し、液温50℃、噴射圧0.16MPa、液流量11/min、試料とノズルの距離15cmにて行った。噴射時間は55秒とした。噴射後直ちに水洗し、アセトンにてレジストを剝離してプリント回路パターンを得た。

【0038】得られた各々のプリント回路パターンに対

し、ボトム幅 7 0 μm の時のエッチングファクターを測定した。また同時に引き剥し強さも測定した。その結果を表 3 に示す。エッチングファクター値が大きいほどエッチング特性が良好と判断できるが、実施例 1 ~ 4 は比較例 1 ~ 3 よりもエッチングファクターが格段に大きい。

【0039】比較例1~2は、実施例1~4に比し未処 理銅箔の粗面の粗度が大きいため、粗化処理後の粗度も 大きくエッチングファクターは良くない。これに対し実 施例2の未処理銅箔の粗面と、比較例3の未処理銅箔の 光沢面の粗度はほぼ等しい。しかし、同条件で処理した にもかかわらず粗化処理後の表面粗度は実施例2の方が 小さく、従来例2の方が大きい。これは、光沢面の場合 は、チタンドラムに接していた面であるため、ドラムの 傷がそのまま転写されており、そのうえに粗化処理がな されると粗化の銅粒が粗大化しやすく最終的に粗化処理 後の表面粗度は大きくなってしまう、一方、本発明によ る銅箔の粗面は鏡面状態の電析で非常に緻密であるた め、その上に粗化処理がなされると粗化の銅粒が微細化 し、最終的に粗化処理後の表面粗度は小さくなるものと 思われる。これは未処理銅箔の粗面の表面粗度がさらに 小さい実施例1、実施例3及び実施例4の場合さらに顕 著になり、粗化処理面の粗さは非常に小さくなり、エッ チングファクターも大きくなっている。粗化処理面の粗 さが非常に小さいにもかかわらず比較例3と同程度の引 き剥し強さとなるのは、粗化処理において粗化の銅粒が 微細化する結果、表面積が大きくなり、粗さが小さいに もかかわらず引き剝し強さが大きくなるからと考えられ る。尚、比較例3は、粗化処理面の粗さが実施例1~4 のそれに比較して大きくなるため、エッチングファクタ 一の値では比較例1~2のそれより実施例1~4のそれ に近い値を示すが、エッチング時の足残りの点で実施例 1~4に比べて劣る(高温伸びが良くないという理由で はなく、上記の理由で劣る)。

[0040]

【表3】

実施例又	粗化処	里面組さ	エッチングファクター	引き剥し強さ※ (kgf/cm)	
は比較例	Rz	Ra			
実施例1	1.8	0.3	3.9	1.14	
実施例2	2. 2	0.5	3.8	1. 17	
実施例3	1.6	0.3	3.9	1.16	
実施例4	1.1	0.3	4.1	1.13	
比較例1	3.7	0.5	3. 2	1.06	
比較例2	7.3	1.1	2.3	1.64	
比較例3	4.6	0.7	3.5	1. 13	

表3 粗化処理後の表面粗さ及びエッチング性

※FR-4基材にて測定

#### [0041]

【発明の効果】上述の通り、本発明によれば、電解網箔のロープロファイル化を容易に実現でき、しかも常温及び高温における伸び率が優れ、かつ高い引張り強さを有する電解網箔を得ることができる。このようにして得られる電解網箔は、高密度プリント配線板用の内外層網箔に、更には耐折性の向上からフレキシブル基板用電解網箔にも適用することができるものである。また、従来の未処理網箔に比し両面がフラットなため、本発明により得られる未処理網箔は、二次電池用電極やフラットケーブル、電線被覆シールド材等にも使用することが可能である。

### 【図面の簡単な説明】

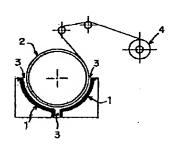
- 【図1】電解製箔装置の構造を示す断面図である。
- 【図2】表面処理装置の構成を示す断面図である。
- 【図3】エッチングファクターの求め方を示す模式図で

ある。

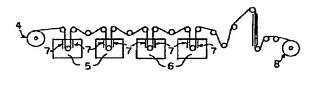
## 【符号の説明】

- A 銅箔の断面
- B 絶縁板
- Wt 銅箔断面のトップ幅
- Wb 銅箔断面のボトム幅
- T・ 銅箔の厚さ
- 1 電解製箔装置のアノード
- 2 電解製箔装置のカソード
- 3 電解製箔装置の電解液
- 4 未処理銅箔
- 5 表面処理装置の電解液
- 6 表面処理装置の電解液
- 7 表面処理装置のアノード
- 8 表面処理銅箔

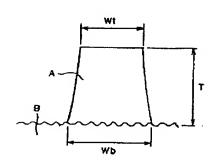
[図1]



【図2】







## フロントページの続き

# (72)発明者 鈴木 昭利

栃木県今市市荊沢601番地の2 古河サー キットフォイル株式会社今市事業所内

# (72) 発明者 大塚 英雄

栃木県今市市荊沢601番地の2 古河サー キットフォイル株式会社今市事業所内